

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 2月27日
Date of Application:

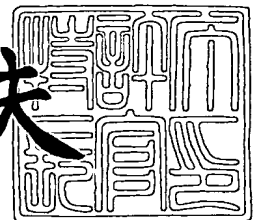
出願番号 特願2004-054568
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2004-054568]

出願人 シャープ株式会社
Applicant(s):

2004年 3月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3024872

【書類名】 特許願
【整理番号】 03J05012
【提出日】 平成16年 2月27日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 14/00
H01L 31/04

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内
【氏名】 福井 篤

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内
【氏名】 韓 礼元

【特許出願人】
【識別番号】 000005049
【氏名又は名称】 シャープ株式会社

【代理人】
【識別番号】 100065248
【弁理士】
【氏名又は名称】 野河 信太郎
【電話番号】 06-6365-0718

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003-101571
【出願日】 平成15年 4月 4日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 014203
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0306384

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

透明基板上に形成された透明導電膜と対電極との間に、増感色素が吸着された多孔性半導体層とキャリア輸送層を有する色素増感太陽電池において、増感色素が吸着された多孔性半導体層の吸光度ピークが、増感色素を吸着させた直後の吸光度ピークよりも短波長側にあることを特徴とする色素増感太陽電池。

【請求項 2】

多孔性半導体層が、酸化チタンからなる請求項 1 に記載の色素増感太陽電池。

【請求項 3】

増感色素が、有機色素または金属錯体色素からなる請求項 1 または 2 に記載の色素増感太陽電池。

【請求項 4】

増感色素が、シスービス（イソチオシアナト）ビス（2, 2'-ビピリジル-4, 4'-ジカルボキシラト）ールテニウム（II）であり、増感色素が吸着された多孔性半導体層の吸光度ピークが、 $500\text{ nm} \pm 30\text{ nm}$ の範囲にある請求項 1 または 2 に記載の色素増感太陽電池。

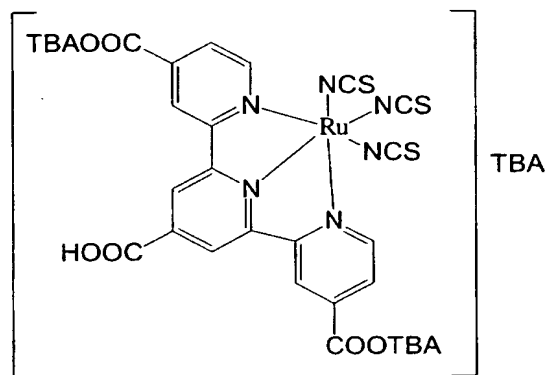
【請求項 5】

増感色素が、シスービス（イソチオシアナト）ビス（2, 2'-ビピリジル-4, 4'-ジカルボキシラト）ールテニウム（II）ビス-テトラブチルアンモニウムであり、増感色素が吸着された多孔性半導体層の吸光度ピークが、 $490\text{ nm} \pm 35\text{ nm}$ の範囲にある請求項 1 または 2 に記載の色素増感太陽電池。

【請求項 6】

増感色素が、式（1）：

【化 1】



(1)

（式中、TBAは、テトラブチルアンモニウム残基である）
で表されるトリス（イソチオシアナト）ールテニウム（II）-2, 2':6', 2''-タービリジン-4, 4', 4''-トリカルボン酸，トリス-テトラブチルアンモニウム塩であり、増感色素が吸着された多孔性半導体層の吸光度ピークが、 $580\text{ nm} \pm 35\text{ nm}$ の範囲にある請求項 1 または 2 に記載の色素増感太陽電池。

【請求項 7】

透明基板上に形成された透明導電膜と対電極との間に、増感色素が吸着された多孔性半導体層とキャリア輸送層を有する色素増感太陽電池の製造方法であって、その製造過程において、増感色素が吸着された多孔性半導体層の吸光度ピークを、増感色素を吸着させた直後の吸光度ピークよりも短波長化させる工程を含むことを特徴とする色素増感太陽電池の製造方法。

【請求項 8】

多孔性半導体層の吸光度ピークを短波長化させる工程が、透明導電膜上に多孔性半導体層を形成し、増感色素を吸着させた段階で行われる請求項 7 に記載の色素増感太陽電池の製造方法。

【請求項 9】

多孔性半導体層の吸光度ピークを短波長化させる工程が、加熱処理である請求項 7 または 8 に記載の色素増感太陽電池の製造方法。

【請求項 1 0】

加熱処理が、約 1 0 0 ℃～1 8 0 ℃の加熱温度の処理である請求項 9 に記載の色素増感太陽電池の製造方法。

【請求項 1 1】

多孔性半導体層の吸光度ピークを短波長化させる工程が、化学処理である請求項 7 または 8 に記載の色素増感太陽電池の製造方法。

【請求項 1 2】

化学処理が、含ヘテロ原子環状化合物を含む溶液を用いた処理である請求項 1 1 に記載の色素増感太陽電池の製造方法。

【請求項 1 3】

含ヘテロ原子環状化合物を含む溶液を用いた処理が、該溶液に増感色素を吸着させた多孔性半導体層基板を 1 分～3 0 時間浸漬する処理である請求項 1 2 に記載の色素増感太陽電池の製造方法。

【請求項 1 4】

含ヘテロ原子環状化合物が、含窒素環状化合物である請求項 1 2 または 1 3 に記載の色素増感太陽電池の製造方法。

【請求項 1 5】

含ヘテロ原子環状化合物が、窒素原子を 2 つ以上含む請求項 1 4 に記載の色素増感太陽電池の製造方法。

【請求項 1 6】

含ヘテロ原子環状化合物が、置換あるいは非置換の 5 員環を含む含窒素環状化合物である請求項 1 2 ～1 5 のいずれか 1 つに記載の色素増感太陽電池の製造方法。

【請求項 1 7】

増感色素が吸着された多孔性半導体層の吸光度ピークを、増感色素を吸着させた直後の吸光度ピークよりも約 1 0 ～6 0 nm 短波長化させる請求項 7 ～1 6 のいずれか 1 つに記載の色素増感太陽電池の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】色素増感太陽電池およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、色素増感太陽電池およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、高い光電変換効率を有する色素増感太陽電池およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、光エネルギーを電気エネルギーに直接変換する方法として、シリコン太陽電池が知られ、既に微弱電力消費の分野の電源や宇宙用電源のような独立電源として利用されている。しかしながら、シリコン単結晶やアモルファスシリコンの製造には多大なエネルギーを必要とし、電池作製に費やしたエネルギーを回収するためには、十年近い長期間にわたって発電を続ける必要がある。

【0003】

このような状況下で、比較的低コストで得られる色素増感太陽電池が広く注目されるようになってきた。色素増感太陽電池は、例えば、透明基板上に形成された透明導電膜と対電極および、それらの間に挟持された増感色素が担持（吸着）された多孔性半導体層とキャリア輸送層を基本構成とする。

【0004】

例えば、J. Am. Ceram. Soc., 80(12) 3157-3171(1997)（非特許文献1）には、多孔性半導体層としての酸化チタン膜の表面に、遷移金属錯体などの増感色素を吸着させた色素増感太陽電池の製造方法が記載されている。この方法では、透明基板上に透明導電膜および多孔性半導体層としての酸化チタン膜を順次形成し、これを増感色素を溶解した溶剤に浸漬することにより、多孔性電極に増感色素を担持させて半導体電極を形成し、これに酸化還元系を含む電解液を滴下し、多孔性電極上に対電極を重ねることにより色素増感太陽電池を作製している。

【0005】

色素増感太陽電池の多孔性電極に可視光が照射されると、半導体層上の増感色素が光を吸収し、色素分子内の電子が励起され、励起電子が半導体電極に注入される。これにより電極（透明導電膜）側で電子が発生し、電気回路を通過して対電極に移動する。対電極に移動した電子は、キャリア輸送層中のホールまたはイオンによって運ばれ、半導体電極に戻る。このような過程が繰り返されて電気エネルギーが取り出され、高い光電変換効率の実現されている。しかしながら、太陽電池として実用化するためには、さらなる光電変換効率の向上が望まれており、このためには発生電流の増大とともに、開放電圧の増加が必要となる。

【0006】

開放電圧を増加させるためには、半導体電極から増感色素、さらにキャリア輸送層への逆電流を抑制する必要がある。シリコン太陽電池における等価回路では、逆電流 I_0 と開放電圧 V_{oc} の関係は、次式：

【0007】

【数1】

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I_{ph}}{I_0} \right)$$

【0008】

（式中、 I_{ph} は光電流、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 q はキャリアの電荷数を示す）で表される。色素増感太陽電池において、厳密に前式が成り立たつとは言えないが、シリコン太陽電池の場合と同様に、逆電流の増加による V_{oc} の低下が起こると考えられる。

【0009】

色素増感太陽電池における逆電流を抑制するための様々な方法が提案されている（特開 2002-75471 号公報（特許文献 1）、特開 2002-280087 号公報（特許文献 2）、特開 2002-352869 号公報（特許文献 3）、特開 2001-167807 号公報（特許文献 4）参照）。

特に、電解液への t-ブチルピリジン の添加が有効であることが知られている。しかしながら、揮発性の t-ブチルピリジン は、実用化には不向きであり、実際に得られる開放電圧は、理論的に期待される開放電圧よりも格段に低い。

【0010】

【特許文献 1】 特開 2002-75471 号公報

【特許文献 2】 特開 2002-280087 号公報

【特許文献 3】 特開 2002-352869 号公報

【特許文献 4】 特開 2001-167807 号公報

【非特許文献 1】 J. Am. Ceram. Soc., 80(12) 3157-3171(1997)

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0011】**

本発明は、逆電流を抑制することにより、高い開放電圧、さらには高い光電変換効率を有する色素増感太陽電池を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】**【0012】**

かくして、本発明によれば、透明基板上に形成された透明導電膜と対電極との間に、増感色素が吸着された多孔性半導体層とキャリア輸送層を有する色素増感太陽電池において、増感色素が吸着された多孔性半導体層の吸光度ピークが、増感色素を吸着させた直後の吸光度ピークよりも短波長側にあることを特徴とする色素増感太陽電池が提供される。

【0013】

また、本発明によれば、透明基板上に形成された透明導電膜と対電極との間に、増感色素が吸着された多孔性半導体層とキャリア輸送層を有する色素増感太陽電池の製造方法であって、その製造過程において、増感色素が吸着された多孔性半導体層の吸光度ピークを、増感色素を吸着させた直後の吸光度ピークよりも短波長化させる工程を含むことを特徴とする色素増感太陽電池の製造方法が提供される。

【発明の効果】**【0014】**

本発明によれば、逆電流を抑制することにより、高い開放電圧、さらには高い光電変換効率を有する色素増感太陽電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0015】**

本発明において「吸光度ピーク」とは、吸光度測定装置による吸光度測定にて観測される最も長波長側にあるピークを意味する。半導体による光散乱効果が少ない場合には、吸光度ピークがなくなり、波長変化に対して吸光度が変化しない波長領域が現れる。この場合の吸光度ピークの位置は、波長変化に対する吸光度の増分が 0 になる波長値を意味する。

【0016】

また、本発明において「増感色素を吸着させた直後の吸光度ピーク」とは、多孔性半導体層に増感色素を吸着させ、アルコールなどの溶剤で洗浄した後で測定した吸光度ピークを意味するが、一般に、色素とそれを吸着させる半導体（酸化チタンなど）が決まれば一意的に決まる吸光度ピークを指す。

【0017】

本発明の色素増感太陽電池は、透明基板上に形成された透明導電膜と対電極との間に、増感色素が吸着された多孔性半導体層とキャリア輸送層を有する色素増感太陽電池におい

て、その製造過程において、多孔性半導体層の吸光度ピークを短波長化させる工程を経ることにより、増感色素を吸着させた直後の吸光度ピークよりも短波長側にある。これにより、逆電流を抑制することができ、高い開放電圧、さらには高い光電変換効率を有する色素増感太陽電池を得ることができる。なお、以下の説明において、「増感色素が吸着された多孔性半導体層」を「半導体電極」または「光電極」ともいう。

【0018】

すなわち、増感色素から注入された電子は、半導体電極の伝導帯下端準位を占めているが、この電子が増感色素のLUMO準位またはHOMO準位に戻ることで逆向き電子の流れが生じ、開放電圧が低下するものと考えられる。

吸光度ピークの短波長化は、LUMO（最低非占有軌道）準位-HOMO（最高占有軌道）準位間のエネルギーギャップが増加していることを意味し、LUMO準位が上昇し、さらにHOMO準位が低下していることを意味している。

HOMO準位が低下すれば、伝導帯下端準位とHOMO準位とのエネルギーギャップが大きくなり、半導体電極から増感色素のHOMO準位への逆向きの電子の流れ（逆電流）が抑制されることが考えられ、LUMO準位に関しても同様のことが言える。よって、吸光度ピークが短波長化すれば、開放電圧が改善されるものと考えられる。

【0019】

本発明の実施形態について、図面を用いて説明する。なお、この実施形態は一例であり、種々の形態での実施が本発明の範囲内で可能である。

図1は、本発明の色素増感太陽電池の層構成を示す模式断面図である。図中、1、8は支持基板、2、7は透明導電膜、3は白金層、4はキャリア輸送層、5は増感色素、6は多孔性半導体層であり、 e^- と矢印は電子の流れを示す。なお、透明導電膜2と白金層3とを合わせて対電極ともいう。

【0020】

支持基板1、8は、少なくとも一方が透明であり、ガラス基板、プラスチック基板などが挙げられる。その膜厚は、薄膜太陽電池に適当な強度を付与することができるものであれば特に限定されない。

【0021】

透明導電膜2、7は、例えば、ITO、 SnO_2 、CuI、ZnOなどの透明導電材料から構成され、それぞれ支持基板1、8上に、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法、PVD法などの気相法、ゾルゲル法によるコーティング法などの公知の方法により形成される。それらの膜厚は0.1 μm ～5 μm 程度が適当である。

【0022】

透明導電膜2と白金層3からなる対電極は、支持基板8上に形成された透明導電膜7とともに一対の電極を構成する。図1では、透明導電膜2と白金層3の2層からなる対電極を示しているが、他の透明または不透明の導電膜で対電極を構成してもよい。このような導電膜としては、例えば、n型またはp型の元素半導体（例えば、シリコン、ゲルマニウムなど）または化合物半導体（例えば、GaAs、InP、ZnSe、CsSなど）；金、銀、銅、アルミニウムなどの金属；チタン、タンタル、タングステンなどの高融点金属；ITO、 SnO_2 、CuI、ZnOなどの透明導電材料からなる1層または複数層の膜が挙げられる。

【0023】

これらの導電膜は、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法、PVD法などの気相法、ゾルゲル法によるコーティング法などの公知の方法により形成される。その膜厚は0.1 μm ～5 μm 程度が適当である。

白金層3は、保護層としても機能し、スパッタリング法、塩化白金酸の熱分解、電着などの方法によって形成することができる。その膜厚は、1 nm～1000 nm程度が適当である。

【0024】

多孔性半導体層6は、半導体微粒子から構成され、透明導電膜2上に形成される。この

層は多孔質の膜状の形態が好ましいが、粒子状や膜状であってもよい。

半導体微粒子としては、一般に光電変換材料に使用されるものであれば特に限定されず、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化タンゲステン、酸化シリコン、酸化アルミニウム、酸化ニッケル、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、硫化カドミウム、 CuAlO_2 、 SrCu_2O_2 などの酸化物の微粒子が挙げられる。これらの酸化物は単独または組み合わせて用いることができる。

半導体微粒子としては、市販のものをを用いることができ、その平均粒径は、例えば、1～2000nmである。

【0025】

上記の酸化物の中でも、安定性および安全性の点から、酸化チタンが特に好ましい。酸化チタンは、アナタース型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定形酸化チタン、メタチタン酸、オルソチタン酸などの各種の狭義の酸化チタンおよび水酸化チタン、含水酸化チタンなどを包含する。

【0026】

透明導電膜上に多孔質半導体層を形成する方法としては、特に限定されず、以下のような公知の方法およびそれらの組み合わせが挙げられる。

(1) 透明導電膜上に半導体粒子を含有する懸濁液を塗布し、乾燥および／または焼成する方法

(2) 半導体を構成する元素を含有する単一のガスまたは2種類以上の混合ガスを用いたCVD法、MOCVD法などの方法

(3) 半導体を構成する元素を含有する単一の固体、複数の固体の組み合わせ、または化合物の固体の原料を用いたPVD法、蒸着法、スパッタリング法などの方法

(4) ゼルゲル法、電気化学的な酸化還元反応を利用した方法

【0027】

方法(1)では、まず、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのグライム系溶剤、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶剤、イソプロピルアルコール／トルエンなどのアルコール系混合溶剤、水などの溶剤に、半導体粒子および任意に分散剤を加えて、懸濁液を調製し、その懸濁液を透明導電膜上に塗布する。塗布方法としては、ドクターブレード法、スキージ法、スピンコート法、スクリーン印刷法など公知の方法が挙げられる。その後、塗布液を乾燥および焼成することにより、多孔性半導体層を得る。乾燥および焼成における温度、時間、雰囲気などの条件は、使用する透明導電膜および半導体粒子の種類に応じて、適宜調整することができ、例えば、大気雰囲気下または不活性ガス雰囲気下、50～800℃程度の温度、10秒～12時間程度の時間が挙げられる。この乾燥および焼成は、それぞれ単一の温度で1回または温度を変化させて2回以上行ってもよい。

【0028】

多孔性半導体層の膜厚は、特に限定されるものではないが、光透過性、光電変換効率などの観点から、0.1～50μm程度が好ましい。また、光電変換効率を向上させるためには、より多くの色素を多孔性半導体層に吸着させることが必要であり、このために多孔性半導体の比表面積は大きなものが好ましく、10～200m²/g程度が好ましい。

【0029】

多孔性半導体層に吸着し、光増感剤として、光エネルギーにより生じた電子を多孔性半導体層に送る機能を発現する増感色素5としては、種々の可視光領域および／または赤外光領域に吸収を有するものであって、金属錯体色素および有機色素が挙げられる。多孔性半導体層に色素を強固に吸着させるためには、色素分子中にカルボン酸基、カルボン酸無水基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基、スルホン酸基、エステル基、メルカプト基、ホスホニル基などのインターロック基を有するものが好ましく、これらの中でも、カルボン酸基およびカルボン酸無水基が特に好ましい。なお、インターロック基は、励起状態の色素と多孔性半導体層の伝導帯端との間の電子移動を容易にする電気

的結合を提供するものであり、一般的に色素はインターロック基を介して多孔性半導体に固定される。

【0030】

有機色素としては、例えば、アゾ系色素、キノン系色素、キノンイミン系色素、キナクリドン系色素、スクアリリウム系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、トリフェニルメタン系色素、キサントゲン系色素、ポルフィリン系色素、ペリレン系色素、インジゴ系色素、ナフタロシアニン系色素などが挙げられる。

【0031】

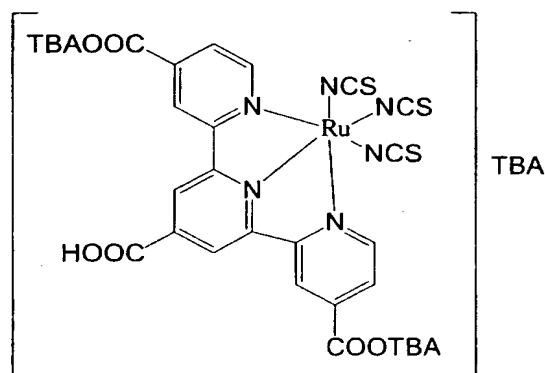
また、金属錯体色素としては、Cu、Ni、Fe、Co、V、Sn、Si、Ti、Ge、Cr、Zn、Ru、Mg、Al、Pb、Mn、In、Mo、Y、Zr、Nb、Sb、La、W、Pt、Ta、Ir、Pd、Os、Ga、Tb、Eu、Rb、Bi、Se、As、Sc、Ag、Cd、Hf、Re、Au、Ac、Tc、Te、Rhなどの金属錯体が挙げられ、これらの中でも、フタロシアニン系またはルテニウムビピリジン系の金属錯体色素が好ましく、ルテニウムビピリジン系の金属錯体色素が特に好ましい。

【0032】

具体的には、シスービス（イソチオシアナト）ビス（2，2'-ビピリジル-4，4'-ジカルボキシラト）ールテニウム（II）[cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)ruthenium(II)]、シスービス（イソチオシアナト）ビス（2，2'-ビピリジル-4，4'-ジカルボキシラト）ールテニウム（II）ビスーテトラブチルアンモニウム[cis-bis(thiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato)-ruthenium(II)bis-tetrabutylammonium] および式（1）：

【0033】

【化1】



（1）

【0034】

（式中、TBAは、テトラブチルアンモニウム残基である）
で表されるトリス（イソチオシアナト）ールテニウム（II）-2，2'：6'，2''-ターピリジン-4，4'，4''-トリカルボン酸，トリスーテトラブチルアンモニウム塩[tris(thiocyanato)-ruthenium(II)-2,2':6',2''-terpyridine-4,4',4''-tricarboxylic acid, tris-tetrabutylammonium salt] が挙げられる。

【0035】

これらの金属錯体色素は、ソラロニクス社（Solaronix、スイス）から、それぞれ、商品名：ルテニウム（Ruthenium）535色素、ルテニウム535-bisTBA色素およびルテニウム620-1H3TBA色素として市販されている。

【0036】

多孔性半導体層に増感色素を吸着させる方法としては、例えば、増感色素を含有する溶液（色素吸着用溶液）に多孔性半導体層を浸漬する方法が挙げられる。

増感色素を溶解する溶媒としては、具体的には、アルコール、トルエン、アセトニトリル、THF、クロロホルム、ジメチルホルムアミドなどの有機溶剤が挙げられる。これらの溶媒は、通常、精製されたものが好ましく、2種類以上を混合して用いることもできる。溶剤中の色素濃度は、使用する色素や溶剤の種類、吸着工程の条件などに応じて調整することができ、 1×10^{-5} モル/リットル以上が好ましい。

【0037】

色素吸着用溶液に多孔性半導体層を浸漬する工程における温度、圧力、時間などの条件は、適宜調整することができる。浸漬は、1回または複数回行ってもよく、浸漬後には、適宜乾燥を行ってもよい。

多孔性半導体層に増感色素を吸着させる前に、半導体表面を活性化するための処理、例えば、TiCl₄による処理を必要に応じて行ってもよい。

【0038】

次に、増感色素が吸着された多孔性半導体層の吸光度ピークを短波長化させる工程により、増感色素が吸着された多孔性半導体層の吸光度ピークを、増感色素を吸着させた直後の吸光度ピークよりも短波長側、具体的には、約10～60 nm短波長側に移動させる。

吸光度ピークを短波長化させる工程は、多孔性半導体層に増感色素を吸着した後、すなわち透明導電膜上に多孔性半導体層を形成し、増感色素を吸着させた段階に行われ、その方法は特に限定されないが、例えば、加熱処理、化学処理および光照射などが挙げられる。

【0039】

加熱処理は、増感色素を吸着した多孔性半導体層をエタノールなどの溶剤で洗浄し、乾燥炉で、大気雰囲気中または窒素などの不活性ガス雰囲気中で行うことができる。加熱温度は、約100～180℃、加熱時間は、約1分～1時間が好ましい。

【0040】

化学処理は、増感色素を吸着した多孔性半導体層をエタノールなどの溶剤で洗浄し、少なくとも1種の含ヘテロ原子環状化合物を含む溶液を用いて行うことができる。

この処理は、該溶液に増感色素を吸着させた多孔性半導体層基板を浸漬する処理であるのが好ましい。浸漬時間は、溶液の濃度などにより適宜調整することができ、例えば、1分～30時間程度である。処理温度は特に限定されず、必要に応じて調整することができる。

【0041】

含ヘテロ原子環状化合物が固体である場合には、エタノール、メタノールなどのアルコール系溶剤、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル系溶剤、N, N'-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性溶剤などの溶剤に溶解して用いる。また、含ヘテロ原子環状化合物が液体である場合でも、前記の溶剤に溶解し用いてもよい。また、溶剤には他の化合物が添加されていてもよい。

【0042】

溶液の濃度は、増感色素や含ヘテロ原子環状化合物の種類などにより適宜調整すればよく、例えば、0.5 M程度である。

化学処理による吸光度ピークの短波長化のメカニズムは明らかでないが、処理に用いる溶液量は多いほどよく、多孔性半導体層の体積の30倍以上が好ましく、100倍以上がより好ましい。溶液量が多孔性半導体層の体積の30倍に満たない場合には、吸光度ピークが大きく変化せず、V_{oc}向上の効果が現れ難いので好ましくない。

【0043】

含ヘテロ原子環状化合物としては、フラン、テトラヒドロフラン、ジオキソール、ジオキソラン、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ピロール、イミダゾール、ピラン、テトラヒドロピラン、ジオキセン、ジオキサン、ジオキシン、トリオキサンおよびそれらの誘導体などの単環式化合物；キノリジン、キノキサリン、キノリン、2-メチルベンゾチアゾール、2-メチルベンゾオキサゾールおよびそれらの誘導体などの二環式化合物；カルバゾール、カルボリン、フェナジンおよびそれらの誘導体などの三環式化合物が挙げら

れる。

これらの中でも、キノリジン、キノキサリン、キノリンおよびそれらの誘導体などの含窒素環状化合物が好ましく、窒素原子を2個以上含む化合物が特に好ましい。

また、2-メチルベンゾチアゾール、2-メチルベンゾオキサゾールおよびカルバゾールおよびそれらの誘導体などの置換あるいは非置換の5員環を含む含窒素環状化合物が好ましい。

【0044】

含ヘテロ原子環状化合物の誘導体としては、例えば、イミダゾールが挙げられる。また、他の含ヘテロ原子環状化合物の誘導体としては、例えば、エチルイミダゾリウムアイオダイド、エチルメチルイミダゾリウムアイオダイド、メチルプロピルイミダゾリウムアイオダイド、ジメチルプロピルイミダゾリウムアイオダイド、ヘキシルメチルイミダゾリウムアイオダイドなどのイミダゾールのアルキル化塩が挙げられる。

【0045】

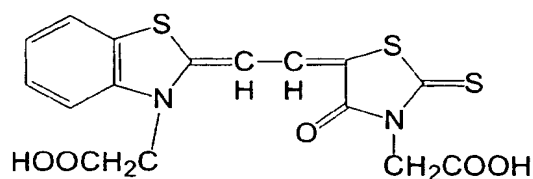
光照射は、増感色素を吸着した多孔性半導体層をエタノールなどの溶剤で洗浄し、ソーラーシミュレーターの光を用いて、大気雰囲気中または窒素などの不活性ガス雰囲気中で行うことができる。光の強度は、例えば約0.1～10kW/m²であり、照射時間は、約1分～6時間である。この強度は自然光の約1/10～10倍に相当する。光照射の際に多孔性半導体層の温度が上昇することがあるが、特に温度を調節する必要はない。

【0046】

酸化チタンからなる多孔性半導体層に、増感色素として、ルテニウム535色素、ルテニウム535-bisTBA、ルテニウム620-1H3TBA色素および次式で表される色素Iを吸着させ、加熱処理（加熱温度：100℃、加熱時間：1時間）または化学処理（0.5M ジメチルプロピルイミダゾリウムアイオダイドのアセトニトリル溶液に25℃1時間浸漬）を行い、処理前後の吸光度ピークを測定した結果を表1に示す。

【0047】

【化2】



【0048】

【表1】

増感色素	(nm)			
	ルテニウム535	ルテニウム535-bisTBA	ルテニウム620-1H3TBA	色素I
吸着直後の吸光度ピーク	540	530	620	460
加熱処理後の吸光度ピーク	509	521	609	451
化学処理後の吸光度ピーク	480	492	558	444

【0049】

表1の結果から、加熱処理または化学処理を行った多孔性半導体層の吸光度ピークは、吸着直後の吸光度ピークよりも短波長側にあることがわかる。ルテニウム535色素、ルテニウム535-bisTBA色素およびルテニウム620-1H3TBA色素が吸着さ

れた多孔性半導体層の吸光度ピークは、それぞれ $500\text{ nm} \pm 30\text{ nm}$ 、 $490\text{ nm} \pm 35\text{ nm}$ および $580\text{ nm} \pm 35\text{ nm}$ の範囲にあるのが好ましい。

【0050】

増感色素5が吸着された多孔性半導体層6と透明導電膜7との間に充填されるキャリア輸送層4は、電子、ホール、イオンを輸送できる導電性材料から構成される。例えば、ポリビニルカルバゾール、トリフェニルアミンなどのホール輸送材料；テトラニトロフロロンなどの電子輸送材料；ポリピロールなどの導電性ポリマー；液体電解質、高分子電解質などのイオン導電体；ヨウ化銅、チオシアン酸銅などの無機p型半導体が挙げられる。

【0051】

上記の導電性材料の中でもイオン導電体が好ましく、酸化還元性電解質を含む液体電解質が特に好ましい。このような酸化還元性電解質としては、一般に電池や太陽電池などにおいて使用することができるものであれば特に限定されない。具体的には、 LiI 、 NaI 、 KI 、 CaI_2 などの金属ヨウ化物とヨウ素の組み合わせおよび LiBr 、 NaBr 、 KBr 、 CaBr_2 などの金属臭化物と臭素の組み合わせが好ましく、これらの中でも、 LiI とヨウ素の組み合わせが特に好ましい。

【0052】

また、液体電解質の溶剤としては、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、アセトニトリルなどのニトリル化合物、エタノールなどのアルコール類、その他、水や非プロトン極性物質などが挙げられるが、これらの中でも、カーボネート化合物やニトリル化合物が特に好ましい。これらの溶剤は2種類以上を混合して用いることもできる。

液体電解質中の電解質濃度は、 $0.1 \sim 1.5$ モル／リットルの範囲が好ましく、 $0.1 \sim 0.7$ モル／リットルの範囲が特に好ましい。

【0053】

キャリア輸送層を構成する材料が液体であって、太陽電池からの外に漏れ出すような場合には、封止材（図1では図示せず）で太陽電池をシールしてもよい。封止剤としては、例えば、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、熱可塑性樹脂などが挙げられる。

【0054】

（実施例）

本発明を実施例および比較例によりさらに具体的に説明するが、これらの実施例により本発明が限定されるものではない。

なお、以下の実施例および比較例については、本発明の色素増感太陽電池の層構成を示す模式断面図である図1に基づいて説明する。

図1において、1、8は支持基板、2、7は透明導電膜、3は白金層、4はキャリア輸送層、5は増感色素、6は多孔性半導体層であり、 e^- と矢印は電子の流れを示す。なお、透明導電膜2と白金層3とを合わせて対電極ともいう。

【0055】

実施例1

・多孔性半導体層の作製

透明導電膜7として膜厚 $1\text{ }\mu\text{m}$ の SnO_2 膜を蒸着した厚さ 1.1 mm のガラス板（日本板硝子株式会社製）の支持基板8の透明導電膜7側に、ドクターブレード法により、市販の酸化チタンペースト（ソラロニクス社製、商品名：Ti-Nanoxide D、平均粒径 13 nm ）を塗布し、 300°C で30分間予備乾燥し、次いで 500°C で40分間焼成し、多孔性半導体層6として膜厚 $6\text{ }\mu\text{m}$ の酸化チタン膜を得た。

【0056】

・光電極の作製

増感色素5としてシスービス（イソチオシアナト）ビス（2, 2'-ビピリジル-4, 4'-ジカルボキシラト）ールテニウム（II）（ソラロニクス社製、商品名：ルテニウム535色素）をエタノール（アルドリッチ社製）に溶解し、濃度 4×10^{-4} モル／リットルの色素溶液を調製した。次に、得られた色素溶液に、酸化チタン膜を形成したガラス板を浸漬し、30分間保持し、増感色素を酸化チタン膜に吸着させた。得られた吸着色素濃

度は、酸化チタン膜に対して、 $7 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ であった。

その後、酸化チタン膜を形成し、増感色素を吸着させたガラス板をエタノール（アルドリッチ社製）で洗浄し、乾燥炉で、大気雰囲気中、加熱温度 130°C で 30 分間加熱処理をして光電極を得た。

得られた光電極について、吸光度測定装置（株式会社島津製作所製、型式：UV-3150）を用いて吸光度を測定し、最も長波長側にある吸光度ピークを求めた。

【0057】

・酸化還元性電解液の作製

キャリア輸送層 4 として用いる酸化還元性電解液を、プロピレンカーボネート（アルドリッチ社製）を溶剤として、ヨウ化リチウム（アルドリッチ社製）が濃度 0.5 mol/l 、ヨウ素（アルドリッチ社製）が濃度 0.05 mol/l になるように溶解させて調製した。

【0058】

・色素増感太陽電池の作製

多孔性半導体層の作製で用いたものと同じ透明導電性ガラス板、すなわち透明導電膜 2 として SnO_2 膜を蒸着したガラス板（日本板硝子株式会社製）の支持基板 1 の透明導電膜 2 側に、蒸着法により、膜厚 $1 \mu\text{m}$ の白金膜を形成して対電極を得た。得られた対電極と上記で得られた光電極との間に、短絡防止用のスペーサーを挟み、支持基板 1 と支持基板 8 を重ねた。次いで、それらの間隙から調製した酸化還元性電解液を注入し、それらの側面をエポキシ樹脂で封止し、各電極にリード線を取付けて、色素増感太陽電池を得た。

【0059】

得られた色素増感太陽電池に、強度 1 kW/m^2 の光（AM1.5ソーラーシミュレータ）を照射して、電池特性を評価した。

得られた結果を、吸光度ピークと共に表 2 に示す。

【0060】

比較例 1

光電極の作製において加熱処理を行わないこと以外は、実施例 1 と同様にして、色素増感太陽電池を作製し、評価した。

得られた結果を、吸光度ピークと共に表 2 に示す。表中、 J_{sc} 、 V_{oc} 、FF および E_{ff} は、それぞれ短絡電流、開放電圧、フィルファクターおよび変換効率を表す。

【0061】

【表 2】

	実施例 1	比較例 1
加熱処理の有無	あり	なし
吸光度ピーク (nm)	509	540
J_{sc} (mA/cm ²)	13.00	13.02
V_{oc} (V)	0.78	0.70
FF	0.71	0.68
E_{ff} (%)	7.20	6.20

【0062】

表 2 の結果から、光電極の作製において加熱処理を行った色素増感太陽電池（実施例 1）は、加熱処理を行わなかったもの（比較例 1）より、吸光度ピークが短波長側にあり、光電変換効率が向上していることがわかる。

【0063】

実施例 2

増感色素としてルテニウム 535 色素の代わりに、シスービス（イソチオシアナト）ビス（2, 2'-ビピリジル-4, 4'-ジカルボキシラト）ルテニウム（II）ビスーテ

トラブチルアシモニウム（ソラロニクス社製、商品名：ルテニウム535-bisTBA色素）を用いること以外は、実施例1と同様にして、色素増感太陽電池を作製し、評価した。

得られた結果を、吸光度ピークと共に表3に示す。

【0064】

比較例2

光電極の作製において加熱処理を行わないこと以外は、実施例2と同様にして、色素増感太陽電池を作製し、評価した。

得られた結果を、吸光度ピークと共に表3に示す。

【0065】

【表3】

	実施例2	比較例2
加熱処理の有無	あり	なし
吸光度ピーク (nm)	519	530
Jsc (mA/cm ²)	14.02	14.19
Voc (V)	0.79	0.72
FF	0.71	0.69
Effi (%)	7.86	7.05

【0066】

表3の結果から、光電極の作製において加熱処理を行った色素増感太陽電池（実施例2）は、加熱処理を行わなかったもの（比較例2）より、吸光度ピークが短波長側にあり、光電変換効率が向上していることがわかる。

【0067】

実施例3

増感色素としてルテニウム535色素の代わりに、式(1)で表されるトリス（イソチオシアナト）ールテニウム(II)-2, 2':6', 2"-ターピリジン-4, 4', 4"-トリカルボン酸、トリス-トラブチルアンモニウム塩（ソラロニクス社製、商品名：ルテニウム620-1H3TBA色素）を用い、光電極の作製において加熱処理の代わりに化学処理を行うこと以外は、実施例1と同様にして、色素増感太陽電池を作製し、評価した。

なお、化学処理は、0.5M-ジメチルプロピルイミダゾリウムアيدダيد（四国化成製）のアセトニトリル溶液（キシダ化学社製）50に多孔性半導体層基板を25℃1時間浸漬することで行った。

得られた結果を、吸光度ピークと共に表4に示す。

【0068】

比較例3

光電極の作製において化学処理を行わないこと以外は、実施例3と同様にして、色素増感太陽電池を作製し、評価した。

得られた結果を、吸光度ピークと共に表4に示す。

【0069】

【表 4】

	実施例 3	比較例 3
化学処理の有無	あり	なし
吸光度ピーク (nm)	602	620
J s c (mA/cm ²)	17.09	17.92
V o c (V)	0.75	0.68
F F	0.70	0.65
E f f i (%)	8.97	7.92

【0070】

表 4 の結果から、光電極の作製において化学処理を行った色素増感太陽電池（実施例 3）は、化学処理を行わなかったもの（比較例 3）より、吸光度ピークが短波長側にあり、光電変換効率が向上していることがわかる。

【0071】

実施例 4

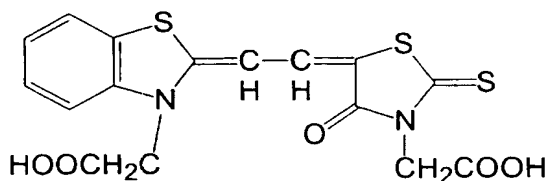
増感色素としてルテニウム 535 色素の代わりに次式の色素 I を用い、光電極の作製において加熱処理の代わりに化学処理を行うこと以外は、実施例 1 と同様にして、色素増感太陽電池を作製し、評価した。

なお、化学処理は、0.5 M-ジメチルプロピルイミダゾリウムアيدダيد（四国化成製）のアセトニトリル溶液（キシダ化学社製）50 mL に多孔性半導体層基板を 25℃ で 1 時間浸漬することで行った。

得られた結果を、吸光度ピークと共に表 5 に示す。

【0072】

【化 3】



【0073】

比較例 4

光電極の作製において化学処理を行わないこと以外は、実施例 4 と同様にして、色素増感太陽電池を作製し、評価した。

得られた結果を、吸光度ピークと共に表 5 に示す。

【0074】

【表 5】

	実施例 4	比較例 4
化学処理の有無	あり	なし
吸光度ピーク (nm)	440	460
J s c (mA/cm ²)	11.22	11.92
V o c (V)	0.68	0.59
F F	0.67	0.58
E f f i (%)	5.11	4.08

【0075】

表5の結果から、光電極の作製において化学処理を行った色素増感太陽電池（実施例4）は、化学処理を行わなかったもの（比較例4）より、吸光度ピークが短波長側にあり、光電変換効率が向上していることがわかる。

【0076】

実施例5

増感色素としてルテニウム620色素（ソラロニクス社製、商品名：ルテニウム620）を用い、光電極の作製において加熱処理の代わりに化学処理を行うこと以外は、実施例1と同様にして、色素増感太陽電池を作製し、評価した。

なお、化学処理は、0.5M-エチルメチルプロピルイミダゾリウムアイドダイド（富山薬品工業製）のアセトニトリル溶液（キシダ化学社製）50mLに多孔性半導体層基板を25℃で1時間浸漬することで行った。

【0077】

【表6】

	実施例5
化学処理の有無	あり
吸光度ピーク (nm)	595
Jsc (mA/cm ²)	16.9
Voc (V)	0.78
FF	0.69
Effi (%)	9.10

【0078】

実施例6

増感色素としてシスービス（イソチオシアナト）ビス（2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシラト）-ルテニウム（II）ビス-テトラブチルアンモニウム色素（ソラロニクス社製、商品名：ルテニウム535 BisTBA）を用い、光電極の作製において加熱処理の代わりに化学処理を行うこと以外は、実施例1と同様にして、色素増感太陽電池を作製し、評価した。

なお、化学処理は、0.5M-メチルプロピルイミダゾリウムアイドダイド（富山薬品工業製）のアセトニトリル溶液（キシダ化学社製）50mLに多孔性半導体層基板を25℃1時間浸漬することで行った。

【0079】

【表7】

	実施例6
加熱処理の有無	あり
吸光度ピーク (nm)	515
Jsc (mA/cm ²)	14.04
Voc (V)	0.80
FF	0.71
Effi (%)	8.00

【図面の簡単な説明】

【0080】

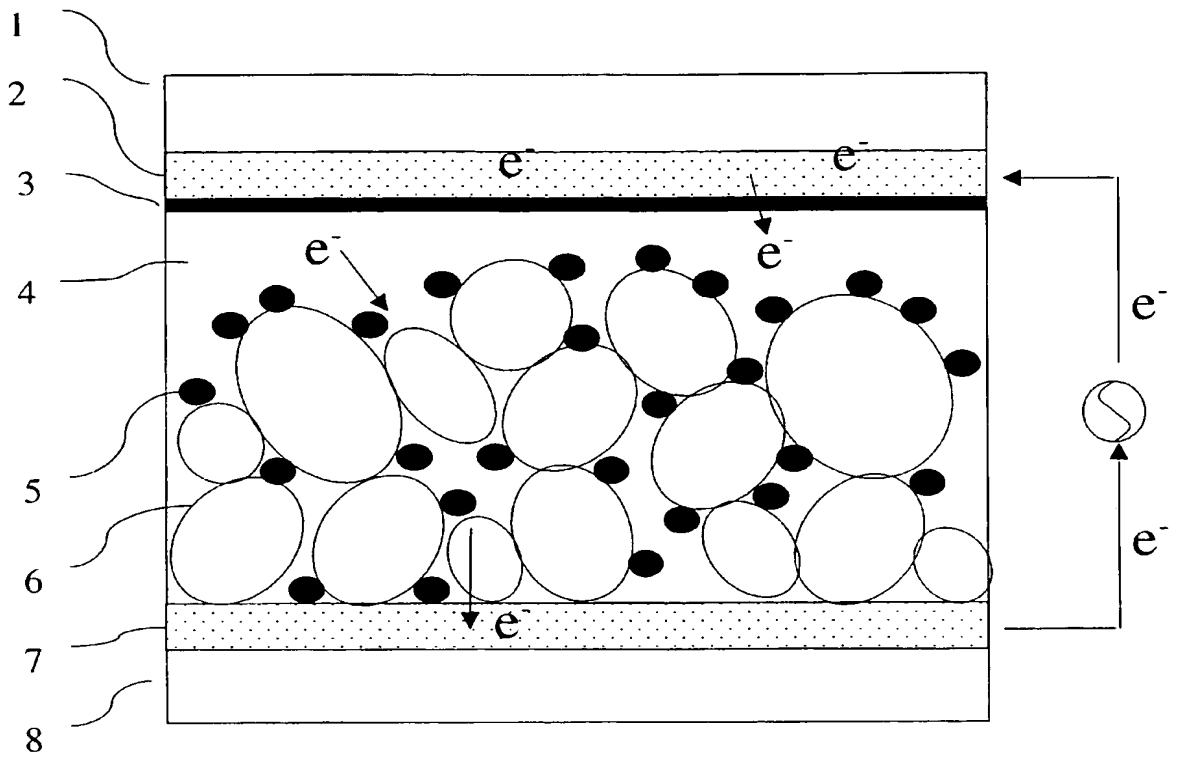
【図1】本発明の色素増感太陽電池の層構成を示す模式断面図である。

【符号の説明】

【 0 0 8 1 】

- 1、 8 支持基板
- 2、 7 透明導電膜
- 3 白金層
- 4 キャリア輸送層
- 5 増感色素
- 6 多孔性半導体層

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 逆電流を抑制することにより、高い開放電圧、さらには高い光電変換効率を有する色素増感太陽電池を提供することを課題とする。

【解決手段】 透明基板上に形成された透明導電膜と対電極との間に、増感色素が吸着された多孔性半導体層とキャリア輸送層を有する色素増感太陽電池において、増感色素が吸着された多孔性半導体層の吸光度ピークが、増感色素を吸着させた直後の吸光度ピークよりも短波長側にあることを特徴とする色素増感太陽電池により、上記の課題を解決する。

【選択図】 図 1

特願 2004-054568

出願人履歴情報

識別番号 [000005049]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
氏 名	シャープ株式会社